

# SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

## AVALIAÇÃO DA ESTIMATIVA DE SUBSTITUIÇÃO DE Fe POR Al EM HEMATITAS DE SOLOS<sup>(1)</sup>

N. KÄMPF<sup>(2)</sup> & U. SCHWERTMANN<sup>(3)</sup>

### RESUMO

Hematitas de nove solos e uma de itabirito foram tratadas com NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> e analisadas por difratometria de raios X (DRX), usando varredura escalonada (0,02°2θ/20 s). Determinaram-se o espaçamento  $d$  e as dimensões  $a_0$  e  $c_0$  da cela unitária. As amostras foram dissolvidas com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), para determinar os teores de Fe ( $Fe_d$ ) e Al ( $Al_d$ ). A substituição em Al foi estimada por DRX a partir de  $a_0$ , usando-se regressões correntemente em uso, baseadas em hematitas sintetizadas a 25°C ( $Al_{25}$ ) e a 70°C ( $Al_{70}$ ). Ao parâmetro  $a_0$ , variando de 0,50380 a 0,50200 nm, correspondeu uma amplitude de zero a 0,125 mol mol<sup>-1</sup> Al<sub>d</sub>. Os valores estimados pela regressão entre  $a_0$  e  $Al_d$  desviaram-se da regressão  $Al_{70}$  por -0,003 a +0,009 mol mol<sup>-1</sup> Al, enquanto a regressão baseada em  $Al_{25}$  superestimou a substituição, em média, por 0,03 mol mol<sup>-1</sup> Al. Os resultados indicaram que, para a estimativa da substituição de Fe por Al em hematitas de solos por DRX, a regressão estabelecida com hematitas sintetizadas a 70°C ( $Al \text{ mol mol}^{-1} = 31,09 - 61,714a_0$ ) é a mais adequada.

**Termos de indexação:** hematita, alumínio, difração de raios X, DCB

**SUMMARY:** *EVALUATION OF Al FOR Fe SUBSTITUTION IN SOIL HEMATITES*

*Hematites from nine soils and one from itabirite rock were concentrated with 5 mol L<sup>-1</sup> NaOH, and analyzed by XRD (step scanning 0.02°2θ/20 s), to determine the unit cell parameters. The samples were dissolved by extraction with DCB to determine the Fe ( $Fe_d$ ) and Al ( $Al_d$ ) content. Al substitution was estimated from  $a_0$  using established regressions currently in use based on hematites synthesized at 25°C ( $Al_{25}$ ) and 70°C ( $Al_{70}$ ). The  $a_0$  values ranged from 0.50380 to 0.50200 nm, corresponding to values of zero to 0.125 mol mol<sup>-1</sup> Al<sub>d</sub>. The estimated values by the regression between  $a_0$  and  $Al_d$  deviated from the  $Al_{70}$  regression by*

<sup>(1)</sup> Recebido para publicação em outubro de 1997 e aprovado em fevereiro de 1998.

<sup>(2)</sup> Professor do Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Caixa Postal 776, CEP 90001-970 Porto Alegre (RS). Bolsista do CNPq.

<sup>(3)</sup> Institut für Bodenkunde, TUM. Freising-Weihenstephan, D85350 R.F. Alemanha.

*-0.003 to + 0.009 mol mol<sup>-1</sup> Al, whereas the Al<sub>25</sub> regression overestimated the substitution by an average of 0.03 mol mol<sup>-1</sup> Al. Thus, for soil hematites, Al substitution is best estimated by the regression based on hematites synthesized at 70°C (Al mol mol<sup>-1</sup> = 31.09 - 61.714a<sub>0</sub>).*

*Index terms: hematite, aluminum, XRD, DCB.*

## INTRODUÇÃO

A substituição de Fe por Al é comum em hematitas e goethitas de solos, sendo característica do ambiente pedogênico de formação desses minerais (Schwertmann & Taylor, 1989). A estimativa da substituição é comumente feita por difratometria de raios X (DRX), utilizando, como referência, regressões obtidas a partir de óxidos sintéticos. A regra de Vegard (Vegard, 1921) postula uma relação linear entre os parâmetros das celas unitárias de cristais isoestruturais. O íon Al<sup>3+</sup>, por apresentar um raio iônico (0,054 nm) ligeiramente menor que o Fe<sup>3+</sup> (0,065 nm) (Klein & Hurlbut Jr., 1993), produz uma contração na cela unitária da hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em direção aos valores do coríndon ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Disso resulta o deslocamento do valor *d* dos reflexos na difratometria de raios X (DRX), proporcionalmente ao teor de Al na estrutura da hematita. Dados experimentais e amostras naturais mostram que o limite da substituição de Fe por Al na hematita está em torno de 0,15 mol mol<sup>-1</sup> Al (Steinwehr, 1967; Schwertmann et al., 1979; Schwertmann & Kämpf, 1985; Schwertmann, 1988; Fontes & Weed, 1991).

Na estimativa do Al em hematitas de solo, têm sido usadas regressões entre a<sub>0</sub> e Al de hematitas sintetizadas a baixa temperatura (Schwertmann et al., 1979; Schwertmann, 1988), em lugar das de alta temperatura (Steinwehr, 1967), pois os parâmetros das celas unitárias de hematitas sintéticas variam com o meio e com a temperatura de síntese. Sendo as hematitas de solo produtos de temperatura ambiente, é de se esperar que a sua síntese em temperaturas próximas origine padrões mais similares aos dos minerais pedogênicos. Sob esse aspecto, a regressão a partir de hematitas sintetizadas a 25°C (Schwertmann, 1988), utilizada por Schwertmann & Latham (1986), poderia ser a mais indicada para a estimativa do Al nas hematitas de solos. Tal regressão, entretanto, estima quantidades mais elevadas de Al supostamente presentes nas hematitas em comparação com a regressão de hematitas sintetizadas a 70°C (Schwertmann et al., 1979).

Recentemente, Schwertmann & Carlson (1994) obtiveram curvas de calibração baseadas em goethitas naturais, constatando diferenças entre as regressões com amostras de solos tropicais e as de lagos finlandeses. Isto demonstra que a relação entre

os parâmetros da cela unitária e sua substituição em Al pode ser influenciada por outras propriedades cristalógicas dependentes das condições de formação dos minerais.

No caso da hematita, está para ser demonstrado até que ponto as relações obtidas com hematitas aluminosas sintéticas concordam com as de amostras naturais. O presente estudo objetivou verificar, em hematitas de solos, através de análises químicas e difratometria de raios X, a substituição de Fe por Al e sua relação com regressões, já estabelecidas e correntemente em uso, baseadas em hematitas sintetizadas a 25°C (Schwertmann, 1988) e a 70°C (Schwertmann et al., 1979).

## MATERIAL E MÉTODOS

Considerando a inexistência de materiais de solo com hematita e sem goethita, foram selecionadas amostras com alta relação Hm/(Hm + Gt), para minimizar a interferência do Fe e Al da goethita nas análises químicas. Dessa maneira, o material estudado consiste em hematitas da fração argila e de nódulos plínticos e petroplínticos de horizonte B de nove solos de diferentes regiões brasileiras (Quadro 1) e uma de itabirito. As amostras tratadas com NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> (Norrish & Taylor, 1961; Kämpf & Schwertmann, 1982) foram examinadas na forma de pó em difratômetro de raios X (DRX; equipamento Philips PW1050, radiação Co, monocromador de grafite), com adição de padrão interno (100 g kg<sup>-1</sup> Si metálico), usando varredura escalonada ("step counting" 0,02°2 $\theta$ /20 s). As varreduras digitalizadas foram ajustadas, usando uma função Gauss/Cauchy e correção angular, com o subsequente cálculo das dimensões da cela unitária, usando um conjunto de nove reflexos (012, 104, 110, 113, 204, 116, 108, 214 e 300) (rotina estabelecida por H. Stanjek, Institut für Bodenkunde - TUM, não publicado).

A substituição em Al foi estimada por DRX segundo as regressões Al(mol mol<sup>-1</sup>) = 31,09 - 61,714a<sub>0</sub> e Al(mol mol<sup>-1</sup>) = 67,60(0,50417 - a<sub>0</sub>), obtidas, respectivamente, de hematitas sintetizadas a 70°C (Schwertmann et al., 1979) e a 25°C (Schwertmann, 1988). Na análise química das hematitas de solo, efetuou-se um pré-tratamento com citrato-bicarbonato de sódio para remoção de

**Quadro 1. Identificação e proveniência das amostras**

Amostra	Solo	Local
3RCC-1MG	Latossolo Ferrífero	Nova Lima, MG
ISCW-07	Latossolo Roxo	Luiz Antônio, SP
141-RS	Latossolo Roxo	Santo Ângelo, RS
3RCC-5SP	Latossolo Vermelho-Escuro	Artur Nogueira, SP
P-29	Latossolo Vermelho-Escuro	São Paulo
P2PA	Plintossolo Petroférico	Cachoeira-Porteira, PA
AP-18	Latossolo Amarelo	Amapá
ISCW-18	Latossolo var. Una	Anápolis, GO
ISCW-19	Plintossolo Petroférico	Tamanduá, DF
Itabirito	Rocha	Minas Gerais

fontes estranhas de Al, seguido do tratamento com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) para dissolução da hematita (Holmgren, 1967, modificado). A hematita de itabirito foi dissolvida com HCl 6 mol L<sup>-1</sup>. O Al e Fe extraídos foram determinados por espectrometria de absorção atômica. A relação hematita/(hematita + goethita) foi calculada da intensidade dos reflexos Hm(012) x 3,5 e Gt(110).

As relações entre os parâmetros determinados e as regressões já estabelecidas foram testadas por análise estatística.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A razão Hm/(Hm + Gt) de 0,75 a 0,98 indica a presença associada de goethita, em maior proporção, nas amostras 3RCC-5SP, P2PA e AP-18. Nessas amostras, estimou-se a substituição em Al na goethita por DRX (Schulze, 1984), e corrigiram-se os valores de Fe<sub>d</sub> e Al<sub>d</sub> para a hematita. Em virtude da alta relação Hm/(Hm + Gt) das demais amostras, não foi possível fazer tal correção, admitindo-se que o Al e o Fe correspondentes às goethitas não foram suficientes para influir significativamente nos valores alocados às hematitas. Na amostra 141-RS, compensou-se o valor do Fe<sub>d</sub> devido à maghemita (Dick, 1986). A presença de outros elementos, além do Fe e do Al, que, eventualmente, podem influenciar as dimensões da cela unitária, não foi considerada no presente estudo.

As hematitas de solos apresentaram diferenças significativas quanto aos parâmetros cristalográficos (Quadro 2): a<sub>0</sub> variou de 0,50332 a 0,50200 nm, e c<sub>0</sub>, de 1,3799 a 1,3741 nm. Os maiores valores foram observados nas amostras de nódulos (P2PA, AP-18, ISCW-18, ISCW-19). A hematita de itabirito apresentou o maior valor de a<sub>0</sub>, ainda, assim, inferior

ao valor-referência de Brown (1980), enquanto o c<sub>0</sub> situou-se entre os menores no conjunto de amostras.

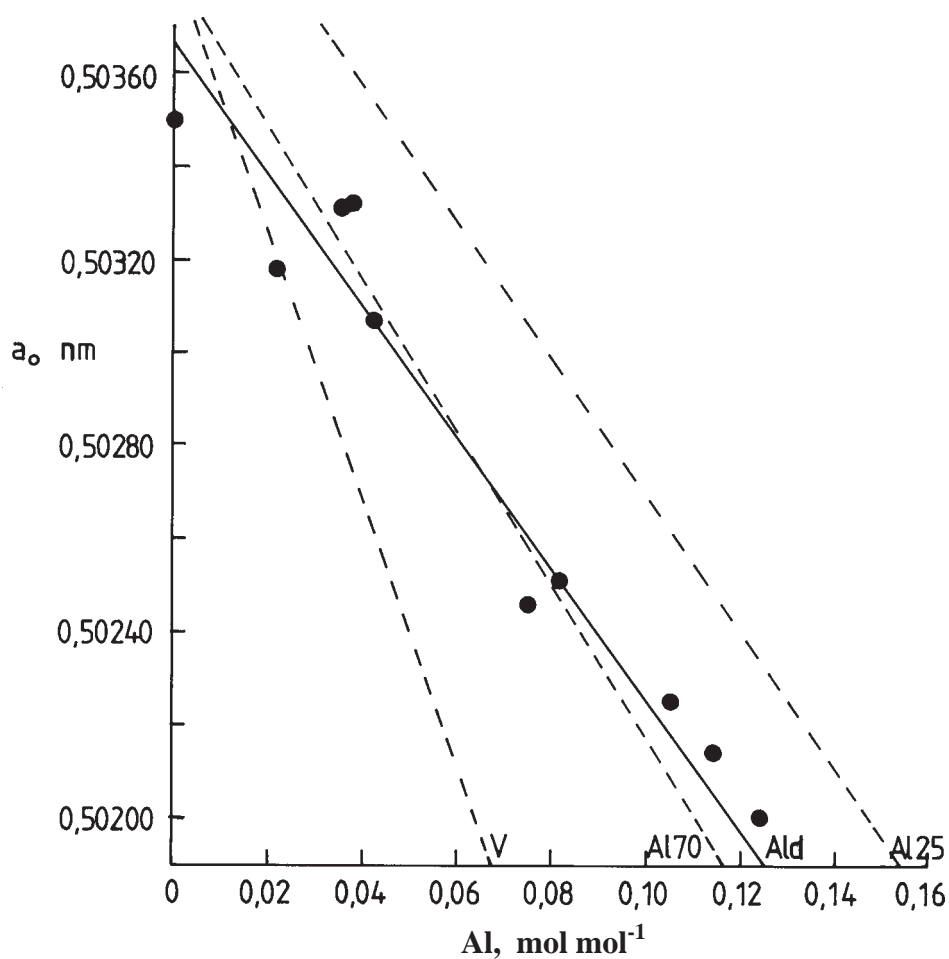
Na figura 1, está representada parte da reta da solução sólida hematita-coríndon (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), segundo a regra de Vegard, usando-se os valores-referências para a<sub>0</sub> da hematita e coríndon, respectivamente, de 0,5038 e 0,4758 nm (Brown, 1980). As retas correspondentes às regressões das hematitas sintetizadas a 25°C (Al<sub>25</sub>) (Schwertmann, 1988) e 70°C (Al<sub>70</sub>) (Schwertmann et al., 1979), bem como das hematitas naturais do presente estudo, mostram uma contração menor do que indica a regra de Vegard. Esse desvio também tem sido observado em goethitas sintéticas e naturais (Norrish & Taylor, 1961; Thiel, 1963; Schulze, 1984; Schwertmann & Carlson, 1994), sendo atribuído ao excesso de OH na estrutura, o que também foi constatado em hematitas sintéticas (Stanjek & Schwertmann, 1992). A presença de OH na estrutura se contrapõe ao efeito de redução da cela unitária pelo Al. Utilizando os valores medidos de a<sub>0</sub> para o cálculo da substituição em Al, segundo as regressões Al<sub>25</sub> e Al<sub>70</sub>, observa-se a significativa diferença entre tais estimativas (Quadro 2).

Os valores de Al<sub>d</sub> estão mais bem ajustados à regressão de Al<sub>70</sub> e mais distanciados da regressão com Al<sub>25</sub> (Quadro 2, Figura 1). A regressão baseada em Al<sub>d</sub> (sem inclusão da hematita de itabirito) [Al mol mol<sup>-1</sup> = 35,46 - 70,402a<sub>0</sub>; R<sup>2</sup> = 0,945] estimou valores muito próximos aos obtidos com Al<sub>70</sub>, com diferenças máximas de -0,003 à +0,009 mol mol<sup>-1</sup> Al. Por outro lado, a regressão baseada em Al<sub>25</sub> superestimou a substituição em média por 0,03 mol mol<sup>-1</sup> Al em relação à regressão com Al<sub>d</sub>. Esses resultados mostram que a síntese de hematitas à temperatura de 25°C, apesar de ser mais próxima da temperatura de ambientes pedogênicos, não originou cristais de comportamento similar ao das hematitas naturais, as quais apresentam celas unitárias menores. A contração menor das hematitas

**Quadro 2. Relação hematita/goethita das amostras, parâmetros cristalográficos e substituição por Al das hematitas**

Amostra	Hm/Hm + Gt	nm		mol mol <sup>-1</sup>		
		a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>	Al <sub>d</sub> <sup>(1)</sup>	Al <sub>70</sub> <sup>(2)</sup>	Al <sub>25</sub> <sup>(3)</sup>
3RCC-1MG	0,91	0,50200	1,3736	0,125	0,109	0,147
ISCW-07	0,93	0,50225	1,3753	0,106	0,094	0,130
141-RS	0,93	0,50251	1,3762	0,082	0,078	0,112
3RCC-5SP	0,75	0,50214	1,3741	0,115	0,101	0,137
P29	0,96	0,50246	1,3755	0,076	0,081	0,115
P2PA	0,78	0,50318	1,3799	0,022	0,037	0,067
AP-18	0,81	0,50307	1,3784	0,043	0,043	0,074
ISCW-18	0,87	0,50331	1,3788	0,036	0,029	0,058
ISCW-19	0,98	0,50332	1,3773	0,039	0,028	0,057
Itabirito	1,00	0,50350	1,3749	0,000	0,017	0,045
Hematita <sup>(4)</sup>		0,50380	1,3772			

<sup>(1)</sup> Al extraído com DCB. <sup>(2)</sup> Al estimado conforme Schwertmann et al. (1979). <sup>(3)</sup> Al estimado conforme Schwertmann (1988). <sup>(4)</sup> Conforme Brown (1980).



**Figura 1. Relação entre o parâmetro a<sub>0</sub> e a substituição em Al segundo Vegard (V), a regressão de hematitas sintetizadas a 70°C (Al<sub>70</sub>) e a 25°C (Al<sub>25</sub>), e por extração com DCB (Ald) em hematitas naturais.**

sintetizadas a 25°C indica maior quantidade de OH na estrutura em relação àquelas sintetizadas a 70°C, o que demonstra que o longo tempo de cristalização das hematitas naturais pode ser parcialmente compensado por temperaturas mais altas durante experimentos de síntese a curto prazo no laboratório.

Ao contrário do observado em hematitas sintéticas, nas hematitas de solo, o parâmetro  $c_0$  mostrou significativa correlação ( $p < 0,01$ ) com  $Al_d$  ( $r = -0,963$ ) e com  $a_0$  ( $r = -0,922$ ). O comportamento independente desses parâmetros nas hematitas sintéticas é explicado por  $a_0$  ser mais fortemente alterado por Al e  $c_0$  por OH (Stanjek & Schwertmann, 1992), enquanto as correlações observadas nas hematitas de solo indicam que estas não têm presença significativa de OH na estrutura.

Entre as hematitas de solo, aquelas com a menor substituição (0,022 a 0,043 mol mol<sup>-1</sup>) ocorrem em nódulos, cujo ambiente de formação tende a apresentar uma menor atividade de alumínio no sistema. No conjunto, as hematitas com a menor substituição em Al também apresentaram o menor alargamento diferencial dos reflexos (dados não mostrados), confirmando observações em hematitas sintéticas.

### CONCLUSÕES

1. Apesar das incertezas impostas pelo uso de amostras com goethita, a estimativa da substituição de Fe por Al na hematita de solos, baseada em análise química, mostrou melhor ajuste com a regressão estabelecida a partir de hematitas sintetizadas a 70°C. Essa regressão é, presentemente, a mais adequada, para estimar a substituição de Fe por Al em hematitas de solos, usando difratometria de raios X.

2. Para estabelecer uma regressão com hematitas de solo, é necessário, após uma eliminação eficiente de outras fontes de Al, testar a correlação do Al estimado por análise química e DRX em maior número de amostras.

### AGRADECIMENTOS

Ao Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico (DAAD), pelo apoio financeiro. Ao Prof. Mauro Resende (UFV, Viçosa, MG), pela amostra de hematita de itabirito. Às laboratoristas U. Maul e B. Gallitscher (Institut für Bodenkunde, TUM), pela colaboração nas análises químicas e na DRX.

### LITERATURA CITADA

- BROWN, G. Associated minerals. In: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G., eds. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London, Mineralogical Society, 1980. p.361-410.
- DICK, D.P. Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1986. 196p. (Tese de Mestrado)
- FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. Soil Sci. Soc. Am. J., 55:1143-1149, 1991.
- HOLMGREN, G.G.S. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 31:210-211, 1967.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. Clays Clay Miner., 30:401-408, 1982.
- KLEIN, C. & HURLBUT Jr., C.S. Manual of mineralogy. New York, John Wiley & Sons, 1993. 681p.
- NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. J. Soil Sci., 12:294-306, 1961.
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminum on iron oxides: VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. Clays Clay Miner., 32:36-44, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M. & LEWIS, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. Part II: Preparation and properties of Al-substituted hematites. Clays Clay Miner., 27:105-112, 1979.
- SCHWERTMANN, U. & KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. Soil Sci., 139:344-350, 1985.
- SCHWERTMANN, U. & LATHAM, M. Properties of iron oxides in some New Caledonian Oxisols. Geoderma, 39:105-123, 1986.
- SCHWERTMANN, U. Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., eds. Iron in soils and clay minerals. Dordrecht, D. Reidel, 1988. p.203-250.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1989. p.379-438.
- SCHWERTMANN, U. & CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. Soil Sci. Soc. Am. J., 58:256-261, 1994.
- STANJEK, H. & SCHWERTMANN, U. The influence of aluminum on iron oxides. Part XVI: Hydroxyl and aluminum substitution in synthetic hematites. Clays Clay Miner., 40:347-354, 1992.
- STEINWEHR, H.E.v. Gitterkonstanten im System  $\alpha$ -(Al,Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ihr Abweichen von der Vegardregel. Z. Kristallogr. Miner., 125:377-403, 1967.
- THIEL, R. Zum System  $\alpha$ -FeOOH -  $\alpha$ -AlOOH. Z. Anorg. Allg. Chem., 326:70-78, 1963.
- VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. Z. Physik, 5:17-26, 1921.